UEBER DIE EINWIRKUNG

DES

AMMONIAKS

AUF

ACETESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER UNIVERSITAET WUERZBURG

EINGEREICHT VON

J. NORMAN COLLIE

AUS

BRISTOL (ENGLAND).

WUERZBURG

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI

1883.

Meinem lieben Freunde

Herrn Professor

Dr. E. A. Letts

gewidmet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. WISLICENUS, sage ich für seine mir bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit stets gewährte Beihilfe durch Rath und That, meinen herzlichsten Dank.

Auch Herrn Assistenten Privatdocenten Dr. BISCHOFF spreche ich meinen besten Dank aus für die Rathschläge und die Unterstützung, die er mir jederzeit zu Theil werden liess.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und seine Alkylsubstitutionsproducte ist seit dem Jahre 1863, in welchem *Geuther*[1] diese Klasse von Verbindungen entdeckte, mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. Damals schon erhielt der genannte Forscher aus Aethylacetessigester und starkem wässrigem Ammoniak zwei Verbindungen, von denen die eine, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkte 59,5° krystallisirte, während eine andere, verfilzte Nadeln von 90° Schmelzpunkt, in Wasser löslich war. Die erstere ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_8H_{15}NO_2$ entsprechen, so dass sie nach der Gleichung

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O$$

entstanden sein musste, während die in Wasser löslichen Krystalle $C_6H_{11}NO_2$ nur unter Austritt von Aethylalkohol gebildet sein konnten:

$$C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + C_2H_6O.$$

Später[2] theilte *Geuther* mit, dass die Verbindungen $C_8H_{15}NO_2$ durch Wasser, schneller durch verdünnte Salzsäure in Ammoniak resp. Chlorammonium und Aethylacetessigester zurückverwandelt werde.

---

[1]) Jahresbericht 1863, 323.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1871, 247.

Unter *Geuther's* Leitung studirte *R. Brandes* die Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylacetessigsäure-Methylester und erhielt angeblich analoge Verbindungen, nämlich $C_7H_{13}NO_2$, welche in Wasser unlöslich war, und als lösliche, angeblich unter Austritt von Aethylalkohol, bei 82° — 83° schmelzende Krystalle von der Formel $C_5H_9NO_2$.

Im Jahre 1878 liess *Precht*[1] trockenes Ammoniakgas vom Acetessigester selbst absorbiren und gewann zwischen 15° und 37°, meist aber nach der Reinigung durch theilweises Schmelzen und Abgiessen des flüssigen Antheils bei 25° — 28° schmelzende dicke monokline Prismen von der Formel $C_6H_{11}NO_2$, welche unter Austritt von Wasser

$$C_6H_{10}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$$

entstanden waren. Dieselben zersetzten sich beim Destilliren und waren in Wasser unlöslich.

Duisberg[2] nahm diese Versuche 1882 wieder auf, indem er starkes wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage mit Acetessigester wiederholt durchschüttelte. Er erhielt dabei ein stark lichtbrechendes Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Durch Reinigung mittels theilweisen Schmelzens und Abgiessens des flüssig gewordenen Antheiles stieg ihr Schmelzpunkt bis auf 21° und die Verbindung erwies sich als identisch mit dem *Precht*'schen Amid $C_6H_{11}NO_2$. Derselbe von *Duisberg* als Paramidoacetessigester bezeichnete Körper, der übrigens auch bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniakes auf Acetessigester entstand, wurde durch Salzsäure zunächst in Salmiak und Acetessigester, bei Anwendung eines beträchtlichen Säureüberschusses aber in Salmiak, Aceton, Kohlensäure und Aethylalkohol gespalten. Natronlauge lieferte damit Carbonat, Alkohol und Ammoniak,

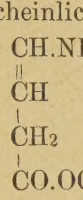
---

[1]) Ber. 11. 1193.

[2]) Annalen der Chem. 213. 166.

Phosphorpentoxyd bildete ein schmieriges Harz, Stickstofftrioxyd dagegen Ammoniumnitrit und Oxalsäure.

Ueber die Constitution des aus Acetessigester und Ammoniak entstehehenden Productes geben die vorliegenden Beobachtungen keine Aufklärung, namentlich ist die von *Duisberg* für die wahrscheinlichere erklärte Formel



absolut unmotivirt.

In Folge dieser Sachlage wurde durch Herrn Professor *Wislicenus* eine neue Untersuchungsreihe über die Producte der Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminbasen auf den Acetessigester und seine Mono- und Dialkylsubstitutionsproducte geplant und zunächst Herr *Miller* mit der Bearbeitung der Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ betraut. Derselbe stellte sie nach dem Verfahren von *Precht* durch Sättigen von abgekühltem Acetessigester mit trocknem Ammoniakgase dar, und gewann sie durch wiederholtes theilweises Schmelzen und Abgiessen des verflüssigten Antheiles in den von den frühern Untersuchern beschriebenen Formen, aber von dem bisher nicht erreichten Schmelzpunkte 34°. Ihre Analyse ergab zu der Formel $C_6H_{11}NO_2$ genau stimmende Werthe.

Herr *Miller* begann dann die Einwirkung trocknen Salzsäuregases auf das Amid zu studiren und gewann dabei in kleiner Menge eine krystallinische, schwer schmelzbare Verbindung, welche nur noch 6,9% Stickstoff enthielt. Gezwungen Würzburg zu verlassen, musste Herr *Miller* die Untersuchung hier abbrechen, worauf ich auf Wunsch von Professor *Wislicenus* die Weiterführung derselben übernahm.

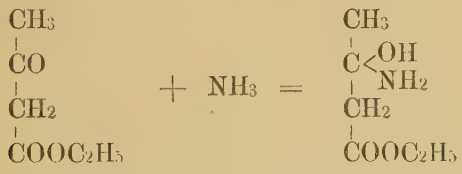
Darstellung des Körpers $C_6H_{11}NO_2$.

Leitet man trocknes Ammoniakgas schnell in reinen Acetessigester ein, so steigt die Temperatur sehr beträchtlich, oft bis auf 80°. Noch ehe volle Sättigung erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit und trennt sich in zwei Schichten, deren obere im Wesentlichen aus wässerigem Ammoniak besteht, während die untere das Hauptproduct in noch nicht ganz reiner Form darstellt. Fährt man mit der Zuleitung des Gases fort, bis die Temperatur wieder auf den Stand der umgebenden Luft herabgesunken ist, so beträgt die Gewichtszunahme 14% von der Menge des angewendeten Acetessigesters, wenig mehr als der Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak (13,08%) entspricht. Das von der oberen wässerigen Schicht getrennte Oel erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenn es lange Zeit im Exsiccator verweilt; in einer Kältemischung dagegen wird es schnell fest, indessen lässt sich auch dann noch eine nicht unbeträchtliche Menge Flüssigkeit mit der Wasserluftpumpe absaugen, die zurückbleibenden Krystalle schmelzen schon bei Zimmertemperatur wieder, durch theilweises Gefrierenlassen und Absaugen der Mutterlauge gelingt es schliesslich, wenn auch nur unter beträchtlichem Verluste, eine festbleibende Substanz zu isoliren, deren Schmelzpunkt bei öfterer Wiederholung desselben Vorganges schliesslich auf die von *Miller* beobachtete Höhe gebracht werden kann.

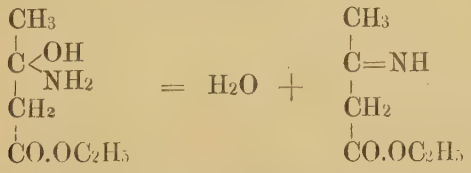
Wird Acetessigester dagegen unter Abkühlung mit Eis in einem mit der Luftpumpe verbundenen Scheidetrichter mit Ammoniak gesättigt, so erstarrt Alles zu einer festen Masse, aus der bei 0° nach dem Oeffnen des Hahnes, so gut wie nichts abgesogen werden kann. Dieselbe lässt sich ohne wesentlichen Verlust einigemale mit kleinen Mengen eiskalten reinen Aethers abwaschen, und schmilzt dann bei

26°—27° zu einer anfangs vollkommen klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch nach kurzer Zeit trübt und in zwei Schichten zu trennen beginnt. Dieselbe Erscheinung findet unter Verflüssigung statt, wenn das feste, anfangs zu klarem Oele schmelzende Product sich in einem mit Eis umgebenen und wohlverschlossenen Gefässe über Nacht selbst überlassen bleibt. Am nächsten Morgen findet man es regelmässig in eine obere wässerige Schicht, welche wenig Ammoniak enthält und ein stark lichtbrechendes Oel geschieden, welches in der Kältemischung erstarrt und sich durch das beschriebene Reinigungs-Verfahren in das Miller'sche Product überführen lässt.

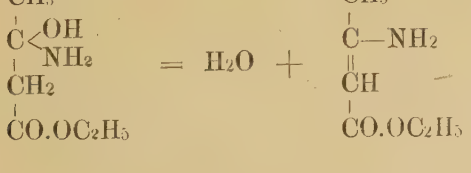
Danach findet zweifellos beim Zusammentreffen der Ingredienzien bei niedriger Temperatur zunächst nur eine Addition statt.



auf welche jedoch selbst bei 0° langsam, weit schneller bei höherer Temperatur, die Abspaltung von Wasser erfolgt. Ob letztere nach der Gleichung



oder entsprechend dem Ausdrucke



erfolgt, wird durch die Aufklärung der Constitution der Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ zu entscheiden sein.

Die Reindarstellung desselben ist, wie schon angedeutet, stets mit so grossen Verlusten verbunden, dass die Bereitung einer für meine projectirten Versuche ausreichenden Quantität grosse Massen von Acetessigester verschlungen haben würde. Es war daher sehr gerathen, sich nach einem besseren Wege als dem theilweisen Schmelzen und Absaugen auf dem Trichter umzusehen und namentlich, trotz der von *Precht* und *Duisberg* behaupteten Nichtdestillirbarkeit der Verbindung ihre Reinigung durch Destillation zu versuchen. Als ich unter gewöhnlichem Luftdruck einen Probeversuch vornahm, zeigte es sich, dass allerdings weitaus der Hauptmenge unter Rücklassung einer Schmiere, welche schliesslich verkohlte, zersetzt wurde, dass sich aber aus den übergegangenen flüssigen, stark nach Ammoniak riechenden Antheilen in der Ruhe ein Oel abschied, welches genau die Eigenschaften des ursprünglichen Productes besass und aus dem sich durch theilweises Ausfrieren und Absaugen die feste Verbindung erhalten liess.

Nach dieser Beobachtung versuchte ich und zwar mit bestem Erfolge die Destillation im Vacuum.

Das nach beendeter Umsetzung zwischen Acetessigester und Ammoniak von der wässerig-ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Oel destillirt unter einem Drucke von 90—100 mm Quecksilberhöhe, nachdem zuerst noch etwas Wasser übergegangen ist, fast vollständig zwischen 140° und 165°, sodass nur eine geringe Menge der beim Destilliren im offenen Gefässe massenhaft gebildeten Schmiere zurückbleibt. Die oberhalb 150° aufgefangenen Destillate erstarren sämmtlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmelzen allerdings verschieden leicht, geben aber bei der Analyse immer zur Formel $C_6H_{11}NO_2$ stimmende Zahlen. Die Hauptmenge, welche zwischen 153° und 155° übergeht,

erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, kann aber durch Ausfrieren und Absaugen weitaus zum grössten Theile als der reine, bei 33°—34° schmelzende Körper gewonnen werden. Die zwischen 140° und 150° übergehenden Antheile werden zwar nur beim Abkühlen mit Eis fest, können aber durch neue Destillation im Vacuum wieder in eine Spur Wasser und direct erstarrende Antheile zerlegt werden. Zur Kontrolle der Formel wurden drei Fractionen der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbrennung geschah bei vorgelegter Kupferdrahtnetz-Spirale, die Stickstoff-Bestimmung durch Lösen abgewogener Quantitäten der Substanz in Salzsäure, Ausfällen mit Platinchlorid und Wägen sowohl des Platinsalmiaks als des aus diesem durch Glühen gewonnenen Platins. Aus der Verbindung $(NH_4)_2PtCl_6$ und dem Gewichte des Metalles ergaben sich immer fast genau gleiche Stickstoffmengen, sodass erstere rein war.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

a) Vacuumfraction 150°—153°.

I. 0,1368 gr Substanz gaben 0,2790 gr CO_2 u. 0,1045 gr H_2O.

b) Vacuumfraction 153°—155°.

II. 0,1215 gr Substanz gaben 0,2490 gr CO_2 u. 0,0928 gr H_2O.
III. 0,0655 „ „ „ 0,1340 „ „ „ 0,0514 „ „
IV. 0,4860 „ „ „ 0,8110 „ $(NH_4)_2PtCl_6$ und 0,3510 Pt.
V. 0,4140 „ „ „ 0,3000 „ „

c. Vacuumfraction 155°—157°.

VI. 0,3144 gr Substanz gaben 0,6505 gr CO_2 u. 0,2440 gr H_2O.

Daraus ergeben sich die Procentzahlen

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	55,81	55,62	55,89	55,79	—	—	56,42
H_{11}	11	8,53	8,49	8,49	8,72	—	—	8,62
N	14	10,85	—	—	—	10,37	10,41	—
O_2	32	24,81	—	—	—	—	—	—
	129	100,00						

Unter sehr günstiger Ausbeute lässt sich auch die Einwirkung des Ammoniakgases auf mit trockenem Aether gemischten Acetessigester ausführen. Sobald die Umwandlung nahezu vollendet ist, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der bei nur einmaligem Absaugen schon ein ziemlich reines Product liefert. Beim Destilliren im Vacuum geht dasselbe gleichfalls zwischen 140° und 165° fast ganz über und bildet auch hier wieder die Fraction 153° bis 155° den Hauptantheil. Bei der Analyse lieferten

I. 0,1081 gr Substanz 0,2210 gr CO_2 und 0,0835 gr H_2O.
II. 0,1310 „ „ 0,2670 „ „ „ 0,1015 „ „

oder in Procenten

	I.	II.
C	55,76	55,58
H	8,58	8,61

Betreffs der Eigenschaften des Amides habe ich früheren Beschreibungen kaum etwas hinzuzufügen. Es krystallisirt in absolut farblosen, stark glänzenden, leicht in vorzüglicher Ausbildung darstellbaren dicken monoklinen Prismen, welche sich in Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen. Der Schmelzpunkt liegt, die Reinigung möglichst weit getrieben, bei 34°, wird aber schon durch die geringsten Spuren Wasser bedeutend herabgedrückt, so dass sich die verschiedenen Angaben über seine Höhe leicht erklären.

Unter gewöhnlichem Drucke kommt die Verbindung bei 210°—215° ins Sieden, indem sich der grössere Theil in die erwähnte Schmiere und Gase zersetzt, in welchen letzteren eine nicht unbeträchtliche Menge des unveränderten Körpers sich mit verflüchtigt.

In Bestätigung der Angaben *Duisberg's* fand auch ich, dass wässrige Salzsäure sofort unter Abspaltung von Ammoniak Acetessigester regenerirt und in der Hitze letzteren in normaler Weise weiter in Alkohol resp. Chloräthyl, Kohlen-

säure und Aceton spaltet. Ebenso bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge neben Ammoniak die normalen Zersetzungsproducte des Acetessigesters.

Um zu versuchen, ob sich die Oxyäthylgruppe nicht durch einen weiteren Amidrest substituiren lasse, behandelte ich die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit und liess die Temperatur schliesslich bis 180° steigen. Von einem Amidoderivate des Acetessigesters jedoch war keine Spur zu entdecken, dafür aber waren in der Lösung grosse Mengen von Alkohol und Ammoncarbonat vorhanden.

Umsetzungen des Paramidoacetessigesters unter vorübergehender Rückbildung des Acetessigesters

finden auch bei der Einwirkung anderer Reagentien mit besonderer Leichtigkeit statt, und habe ich einige derselben neu aufgefunden, als ich Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Körpers zu gewinnen suchte. Ich prüfte zunächst die

Einwirkung schwerer Metallsalze,

in der Erwartung, den organischen Metallimid- oder Metallamidverbindungen entsprechende Derivate zu erlangen.

Als die wässrige alkoholische Lösung von „Paramidoacetessigester“ mit Silbernitrat gemischt wurde, blieb alles klar, dagegen entstanden mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Kupfervitriol, Zinksulfat und Eisenchlorid Niederschläge. Dieselben waren theilweise amorph und bestanden, wie die mit beiden letzteren erhaltenen, fast nur aus den Oxyhydraten der betreffenden Metalle, während Acetessigester, durch den Geruch deutlich zu erkennen, regenerirt war, z. B.

$$2\,C_6H_{11}NO_2 + ZnSO_4 + 4H_2O = 2C_6H_{10}O_3 + (NH_4)_2SO_4 + Zn(OH)_2.$$

Andere, und namentlich der grünblaue Kupfernieder-schlag, enthielten dagegen organische Substanz, welche sich unter Rücklassung von nur wenig Hydroxyd in heissem Benzol löste und beim Erkalten in den für Metallacetessig-ester charakteristischen Formen erhalten liess.

Der so direct gewonnene Kupferacetessigester z. B. krystallisirte in glänzenden grünen Nadeln, welche von 178° an sublimirten und bei 182°[1] schmolzen.

0,4830 gr derselben gaben 0,1190 gr Kupferoxyd, enthielten demnach 19,67% Cu, während sich nach der Formel $(C_6H_9O_3)_2$ Cu 19,75% Metall berechnen. Der Cupridacetessigester entsteht demnach gemäss der Gleichung

$$2\,C_6H_{11}NO_2 + CuSO_4 + 2\,H_2O = (C_6H_9O_3)_2Cu + (NH_4)_2SO_4.$$

Die Einwirkung von Essigsäure

verlief ganz wie die primäre Salzsäurereaction, indem essigsaures Ammon und Acetessigester gebildet wurden, als 13 gr des krystallinischen Amides mit 10 gr Eisessig und 2 gr Wasser eine Stunde lang gekocht wurden. An Aether, in welchen die Hauptmenge überging, gab das Reactionsproduct Acetessigester ab. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels destillirte weitaus die Hauptmenge zwischen 170° und 180° als ganz wie Acetessigester riechendes Oel, welches stickstofffrei war und beim Schütteln mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung den charakteristischen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 182° schmelzenden Kupferacetessigester lieferte, von welchem 0,4980 gr 0,1240 gr Kupferoxyd (19,89% Cu) gaben. Im Rückstande blieb etwas Harz und Ammonacetat, welches grösstentheils in der wässrigen Flüssigkeit gefunden wurde.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Als eine alkoholische, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung des Amides bei guter äusserer

[1] *M. Conrad*, Annalen 188, 270.

Abkühlung während drei Tagen mit Natriumamalgam behandelt wurde, trat von Anfang an deutlicher, mit der Dauer der Reaction immer energischer werdender Ammoniakgeruch auf. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Salzsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirte im Exsiccator ein zerfliessliches stickstofffreies Natriumsalz, dessen concentrirte wässrige Lösung mit Silbernitrat einen weissen krystallinischen Niederschlag gab. Derselbe krystallisirte aus warmen Wasser in feinen verfilzten Nadeln[1]), welche auf dem Filter abgesogen und im Vacuum bis zu konstantem Gewichte getrocknet wurden. Die Analyse ergab, dass sie aus β-oxybuttersäurem Silber bestanden, denn es lieferten

I. 0,1130 gr Substanz 0,0580 Silber
II. 0,2310 „ „ 0,1180 „
0,1900 „ CO_2 und 0,0725 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_4	22,75	—	22,43
H_7	3,32	—	3,48
Ag	51,18	51,33	51,08
O_3	22,75	—	—
	100,00		

Ein Theil des Natriumsalzes wurde nach völligem Trocknen mit Schwefelsäure abgeraucht und dabei aus 0,2845 gr ein Rückstand von 0,1625 gr Na_2SO_4 erhalten.

Berechnet für $C_4H_7NaO_3$	Gefunden
Na = 18,25%	18,48.

Die aus dem Silbersalze durch genaue Zersetzung mit Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte β-Oxybuttersäure

[1]) *Wislicenus*, Annalen 149, 212.

wurde als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Bei der Destillation liess dieser zuerst Wasser und darauf ein zu fester Masse erstarrendes Product übergehen, welches sich ganz wie α-Krotonsäure verhielt.

Die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid

auf Paramidoacetessigester ist bereits von *Duisberg* studirt worden. Derselbe erhielt, wenn er die ätherische Lösung des Amides mit dem Gase vollkommen sättigte, Ammoniumnitrit und Oxalsäure. Es war dadurch nicht ausgeschlossen, dass bei gemässigter Reaction noch fassbare Zwischenproducte entstehen konnten, aus denen sich irgend welches Licht betreffs der Natur des Amides gewinnen liess.

Beim Einleiten von Stickstofftrioxydgas in eine alkoholische Lösung des Amides scheiden sich aus der braun werdenden Flüssigkeit einige farblose Krystallblättchen ab, deren Menge — wenn auch noch immer gering — doch wesentlich grösser ausfällt, wenn während der Absorption des Gases von aussen gut gekühlt wird.

Es gelang mir auf diese Weise, schliesslich so viel dieses Körpers zu erhalten, dass derselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Dabei erreichte er bald den Schmelzpunkt 170°, bei welcher Temperatur allerdings totale Zersetzung eintrat. Mit Schwefelsäure und Phenol giebt die Verbindung die *Liebermann*'sche Reaction. Bei 100° getrocknet gaben

I. 0,1565 gr mit vorgelegtem Kupferdrahtnetz verbrannt 0,2070 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O,

II. 0,1380 gr 32,2 ccm Stickstoffgas bei 21° und 751 mm Barometerhöhe oder in Procenten

C = 36,13
H = 6,67
N = 26,23
O = 30,97.

Eine einfache, von dem Ausgangsmateriale ableitbare Formel lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, denn der ihnen etwa entsprechende möglichst einfache Ausdruck $C_8H_{17}N_5O_5$, welcher 36,50% C, 6,46% H und 26,67% N erfordert, hat nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich.

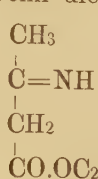
Eine Wiederholung der Analysen wurde leider dadurch vereitelt, dass die in einem mit korkverstopften Gläschen befindliche Verbindung sich nach kurzer Zeit vollkommen von selbst in braune Schmiere zersetzte, in welcher salpetrigsaures Ammon nachgewiesen werden konnte. Andere inzwischen angestellte und mehr Erfolg versprechende Versuche liessen mich auf die Wiederdarstellung dieser blättrig krystallisirenden Verbindung, welche sicherlich nicht das Hauptproduct der Reaction war, vorläufig verzichten.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte braune alkoholische Lösung entwickelte auf dem Wasserbade Massen von Kohlensäure und Blausäure und hinterliess eine braune Schmiere, welche bei der Destillation aus einem Retörtchen oberhalb 200° eine geringe Menge eines Oeles übergehen liess, grösstentheils aber zu einer als hartes Pech erstarrenden schwärzlichen Masse wurde. Acetessigester, auf welchen besonders gefahndet wurde, liess sich nicht nachweisen.

Bei einem zweiten Versuche wurde in die abgekühlte alkoholische Lösung des Amides nur kurze Zeit Stickstofftrioxyd eingeleitet und die von den auch hier wieder gebildeten blättrigen Krystallen abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Nach einiger Zeit trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon war, während die obere ein in Wasser unlösliches Oel darstellte, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich beim Erhitzen, wie oben beschrieben, zersetzte. Durch Aufnehmen in reinem Aether, Filtriren und Verdunsten im Vacuum wurde es möglichst

gereinigt und dann analysirt, ohne indessen zu einer Formel führende Procentzahlen zu liefern. Augenscheinlich tritt bei allen diesen Reactionen unter theilweiser Oxydation weitgehende Condensation des Acetessigesterrestes zu hochmolecularen stickstoffhaltigen Producten ein, aus denen sich isolirbare Körper nicht leicht darstellen lassen.

Ich stellte schliesslich noch einen Versuch an, das Amid mit genau einem Molecule salpetriger Säure in Wechselwirkung zu bringen, indem ich 13 gr desselben in Weingeist löste und eine wässrige Lösung von 7 gr reinem Natriumnitrit (1 Mol.), welche mit 6 gr Eisessig (1 Mol.) versetzt worden war, hinzufügte. Das Gemisch färbte sich sofort rosenroth, bald aber orangegelb und reagirte intensiv sauer. Im Vacuum-Exsiccator verdunstet, theilte es sich in zwei Schichten. Die untere, wässrige, enthielt Natrium-Acetat, die obere bestand aus einem stickstoffreichen Oele, welches die *Liebermann*'sche Reaction nicht gab, sondern durch Phenol und Schwefelsäure orangeroth und von festen Eisenvitriol prachtvoll blau gefärbt wurde. Ein Nitrosimid, wie es erwartet werden durfte, wenn die Formel des Ausgangskörpers



wäre, konnte demnach nicht entstanden sein, dagegen liess sich die Bildung eines dem Nitroacetessigester entsprechenden Körpers vermuthen, welcher durch wässrige Säuren wahrscheinlich in jenen selbst überführbar war. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde dem Oele in der That Ammoniak entzogen. Als es wieder mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet worden war, wurde es analysirt und gab zur Formel des Nitroacetessigesters ziemlich gut stimmende Zahlen.

I. 0,6775 gr gaben 48,2 ccm Stickstoffgas bei 11,3° C und 743 mm Druck;

II. 0,4430 gr gaben 34,8 ccm Stickstoffgas bei 13° C und 745 mm Druck;

III. 0,2670 gr gaben 0,4550 gr CO_2 und 0,1430 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_6	45,28	—	—	45,45
H_9	5,66	—	—	5,94
N	8,80	8,27	9,10	—
O_4	40,26	—	—	—
	100,00.			

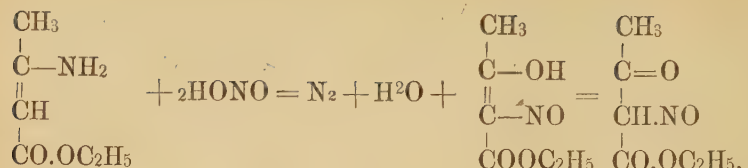
Um die Identität dieses Oeles mit dem bekanntlich nur schwer krystallisirenden Nitrosacetessigester[1] nachzuweisen, wurde die Ueberführung in Nitrosoaceton durch Verseifen mit Alkali und Ausschütteln der ausgesäuerten Lösung mit Aether versucht. Die abgehobene Aetherschicht hinterliess in der That beim Verdunsten ein Oel, welches im Exsiccator glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 63° (*V. Meyer* und *Züblin*[2] fanden ihn bei 65°) hinterliess. Dieselben lösten sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe, so dass an der Identität des analysirten Oeles mit Nitrosoaceton nicht zu zweifeln ist.

Freie Salpetrigsäure liefert daher mit dem „Paramidoacetessigester" kein Nitrosimid, sondern lässt sofort Nitrosacetessigester entstehen. Diese Reaction spricht daher dafür, das der „Paramidoacetessigester" ein Amido-α-Crotonsäureester ist, der sich nach folgender Gleichung umsetzen würde:

---

[1]) *V. Meyer* und *Züblin* Ber. 11. 320.

[2]) Dieselben Ber. 11. 695.



Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf „Paramidoacetessigester."

Wird „Paramidoacetessigester" mit mehr als einem Molecule Essigsäureanhydrid während mehrerer Stunden auf 160° erhitzt und das wieder erkaltete flüssige Reactionsprodukt der Destillation unterworfen, so gehen zwischen 120° und 150° Essigsäure und unverändertes Anhydrid über; das Thermometer steigt dann schnell auf 220° und hierauf langsam bis 240°. Zwischen diesen Temperaturen destillirt ein farbloses, bald erstarrendes Oel. Löst man die Masse in heissem Alkohol, dem Wasser bis zu beginnender Trübung zugefügt wird, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in prachtvollen langen weissen Nadeln aus. Dieselbe ist direct rein, da ihr Schmelzpunkt (63°) sich durch wiederholtes Umkrystalliren nicht ändern lässt. Zwischen 231° und 232° destillirt sie unzersetzt ohne Rückstand.

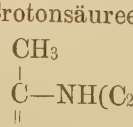
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1640 gr Substanz gaben 12,1 ccm Stickstoff bei 16° C. und 754 mm Druck;

II. 0,1735 gr lieferten 0,3550 gr CO_2 und 0,1215 H_2O;

III. 0,2415 lieferten 0,4935 CO_2 und 0,1670 H_2O.

Es liegt danach ein Acetyl „Paramidoacetessigester" oder β-Acetamido-α-Crotonsäureester



vor.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_8	56,14	—	55,80	55,73
H_{13}	7,60	—	7,78	7,68
N	8,19	8,52	—	—
O_3	28,07	—	—	—
	100,00.			

Der acetylirte Körper ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht angenommen, beim Kochen mit wässrigen Säuren und Alkalien wird er nicht leicht angegriffen.

Condensation des „Paramidoacetessigesters" durch Wärme.

Bei Beschreibung der Reinigung des Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Acetessigester durch Destillation habe ich wiederholt einer durchsichtigen, braunen, an der Luft sich grün färbenden Schmiere Erwähnung gethan, welche bei stark vermindertem Luftdrucke nur in geringeren Mengen zurückbleibt, bei gewöhnlichem Drucke aber massenhaft entsteht. Ueberlässt man dieses zähe Oel einige Zeit sich selbst, so beginnt Krystallausscheidung. Die Trennung des festen Körpers von der zäh-öligen Mutterflüssigkeit lässt sich nicht durch Absaugen, ohne zu grosse Verluste aber durch Lösen des Ganzen in absolutem Alkohol und Zusatz vom mehrfachen Volum Aether bewerkstelligen. In der Ruhe setzen sich aus der trüb gewordenen Flüssigkeit kleine, farblose, in alkoholischer Lösung auf Lackmus nicht reagirende Nadeln ab, welche auf dem Filter gesammelt werden und sich nun aus heissem Alkohol, in welchem sie löslich sind, umkrystallisiren lassen. Ihr Schmelzpunkt erreicht sehr bald die bleibende Höhe von 160°. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Von Wasser und Aether werden sie nicht aufgenommen, aber beim Kochen mit Kali-

lauge unter Entwicklung des Geruches nach Aethylalkohol bald gelöst. Ammoniak tritt dabei nicht auf, obgleich die Substanz Stickstoff enthält. Die alkalische Lösung giebt bei vorsichtigem Neutralisiren mit Mineralsäuren einen pulvrig-krystallinischen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse der letzteren löst. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird kein Ammoniak entwickelt, dagegen destillirt ein unangenehm nach Pyridinbasen riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel.

Bei der Analyse lieferte die Substanz folgende Zahlen:

I. 0,2975 gr Subs. 0,6770 gr CO_2 und 0,1830 gr H_2O
II. 0,1925 „ „ 0,4390 „ „ „ 0,1225 „ „
III. 0,2190 „ „ 0,5000 „ „ „ 0,1375 „ „

aus verschiedenen Darstellungen;

IV. 0,3710 gr Subst. 0,8320 gr CO_2 und 0,2290 gr H_2O

noch mehrmals krystallisirt;

V. 0,3275 gr Subst. 22,0 ccm N_2 bei 18,5° u. 743 mm Druck
VI. 0,3970 „ „ 26,5 „ „ „ 18,5° „ 748 „ „
VII. 0,4620 „ „ 30,8 „ „ „ 18,5° „ 748 „ „

oder in procentischen Werthen

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C	62,05	62,18	62,24	61,16	—	—	—	61,91
H	6,84	7,07	6,97	6,84	—	—	—	6,93
N	—	—	—	—	7,54	7,48	7,49	7,50
O	—	—	—	—	—	—	—	23,66
								100,00

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ ab, welche folgende Zusammensetzung verlangt:

C_{10}	120	61,54
H_{13}	13	6,67
N	14	7,18
O_3	48	24,61
	195	100,00

Die Entstehung des Körpers lässt sich durch die Gleichung

$$2C_6H_{11}NO_2 = NH_3 + C_2H_5OH + C_{10}H_{13}NO_3$$

ausdrücken. Derselbe muss dann der Aethylester einer einbasischen Säure, d. h.

$$C_8H_8(C_2H_5)NO_3$$

sein und aus ihm sich die Säure $C_8H_9NO_3$ gewinnen lassen.

Ich schritt desshalb zur Verseifung einer grösseren Menge und konnte den beim Kochen mit Kalilauge abdestillirenden Aethylalkohol mit Sicherheit constatiren. Die nicht mehr danach riechende Lösung wurde darauf mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und liess einen kaum krystallinischen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so ein aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, welches nach wiederholter Krystallisation constant zwischen 246° und 247° schmilzt und folgende Analysenresultate lieferte:

I. 0,2770 gr lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,0270 gr H_2O;

II. 0,6560 gr gaben ebenso 0,0610 gr H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_3 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	9,73	9,74	9,70

Die getrocknete Substanz gab

I. 0,1765 gr 0,3680 gr CO_2 und 0,0895 gr H^2O

II. 0,2015 gr 0,4220 „ „ „ 0,1000 „ „

III. 0,3300 gr 25,5 ccm N_2 bei 18,5° und 743 mm Druck.

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_8	96	57,49	56,86	57,12	—
H_9	9	5,39	5,63	5,51	—
N	14	8,38	—	—	8,63
O_3	48	28,74	—	—	—
	167	100,00			

In Barytwasser löst sich die Säure leicht wie in Alkalienlaugen auf. Durch Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen auf dem Wasserbade wurde der Ueberschuss des Bariumhydrates, die letzten Spuren durch nochmaliges Eindampfen entfernt. Die wässrige Lösung scheidet dann nach der Filtration kein Carbonat mehr ab, sondern liefert das reine Bariumsalz als sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse.

Im Vacuum getrocknet, gaben 0,4000 gr desselben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2050 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_8NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	29,21	29,40.

Aus der Bariumsalzlösung fällt Silbernitrat das Silbersalz in Gestalt eines weissen amorphen Pulvers, welches sich schon am Lichte und sehr schnell in gelinder Wärme unter Schwärzung zersetzt. Vacuumtrocken hinterliessen 0,2760 gr desselben 0,1120 gr Silber.

	Berechnet für $C_8H_8NO_3Ag$	Gefunden
Ag	39,41	40,58.

Versetzt man die stark concentrirte Bariumsalzlösung vorsichtig mit einer kalt gesättigten Lösung von Kupferacetatlösung, so scheidet sich das Kupfersalz in hellblauen microskopischen Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1900 gr hinterliessen 0,0390 gr CuO.

	Berechnet für $(C_8H_8NO_3)_2Cu$	Gefunden
Cu	16,03	16,39.

Es ist damit die Formel der Säure zu $C_8H_9NO_3$, der ihres Esters zu $C_{10}H_{13}NO_3$ festgestellt. Nach ihrem ganzen Verhalten ist nicht zu bezweifeln, dass sie die Carbonsäure eines pyridinartigen Körpers ist. Leider war ihr nur schwer

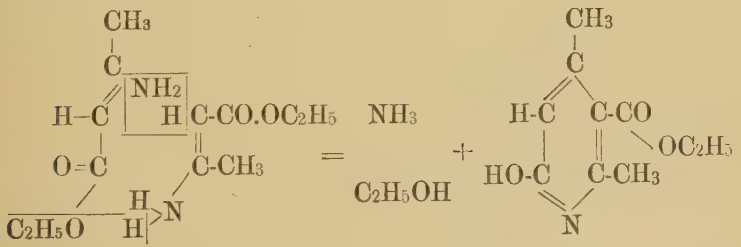
in einigermassen beträchtlichen Mengen erhältlicher Ester bei den beschriebenen Versuchen und Bestimmungen so weit verbraucht, dass ich auf weiter eingehendes Studium, namentlich auch auf die Untersuchung des beim Erhitzen mit Natronkalk entstehenden pyridinartig riechenden basischen Oeles verzichten musste und höchstens noch kleine Proben anstellen konnte. So überzeugte ich mich z. B., dass Ester und Säure beim Uebergiessen mit Chloracetyl sofort Chlorwasserstoff entwickelten und letztere dadurch in einen aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden neuen Körper, zweifellos ein Acetat, überging.

Die vorliegenden Beobachtungen gestatten indess doch wohl einen Schluss auf die Konstitution der Säure: sie ist höchst wahrscheinlich eine

Hydroxy-Lutidin-Monocarbonsäure

$$C_5N\begin{cases}H\\(CH_3)_2\\OH\\COOH\end{cases} = C_8H_9NO_3$$

deren Aethylester sehr wohl nach dem folgenden Schema entstehen könnte



Diese Annahme würde wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, aus dem „Paramidoacetessigester“ in einfacher Reaction Verbindungen der Pyridinreihe zu gewinnen.

Dass der Acetessigester solche leicht liefert, hat *A. Hantzsch*[1] in seiner schönen Arbeit über das Product der Condensation zwischen Acetessigester und Aldehyd-Ammoniak: den Hydrocollidin-dicarbonsäureester, bewiesen. Es war sehr wohl denkbar, dass der aus Acetessigester und Ammoniak entstehende Körper sich mit dem Aldehyde selbst in die Hantzsch'sche Verbindung verwandeln lasse. Ein angestellter Versuch bestätigte diese Vermuthung in überraschendster Weise.

Condensation des „Paramidoacetessigesters" mit Paraldehyd.

Beim Erwärmen des Amidoesters mit Paraldehyd tritt keine Reaction ein, wohl aber, wenn sofort eine geringe Menge von Schwefelsäure hinzugefügt wird. Am besten verdünnt man letztere vorher mit etwas Aether. Die Einwirkung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und vollendet sich in kurzer Zeit. Wird dann zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen, so erstarrt das Product zu einem farblosen Krystallkuchen, den man aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle farblose harte Tafeln von schön blauer Fluorescenz, welche bei 128° schmelzen und dem Dihydrocollidin-Dicarbonsäureaethylester von *Hantzsch* (Schmelzpunkt 131°) nicht nur zum Verwechseln gleichen, sondern auch bei der Analyse der Formel $C_{14}H_{21}NO_4$ ebenso gut entsprechende Procentzahlen liefern, wie *Hantzsch* sie erhielt.

Es gaben mir

I. 0,1390 gr Substanz 0,3210 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O
II. 0,1135 „ „ 0,2590 „ „ „ 0,0780 „ „
III. 0,2240 „ „ 11,7 ccm N_2 bei 23° u. 745 mm Druck
IV. 0,1355 „ „ 6,8 ccm N_2 bei 21° u. 751 mm Druck

[1]) *Hantzsch*, Annalen 215. 1.

d. h.

Berechnet.		Gefunden.				Hantzsch fand
		I.	II.	III.	IV.	
C_{14}	62,92	62,98	62,23	—	—	62,50—62,89
H_{21}	7,86	7,55	7,64	—	—	7,87
N	5,25	—	—	5,74	5,75	5,87—6,25
O_4	23,97	—	—	—	—	— —
	100,00.					

Um übrigens die Identität vollkommen sicher zu stellen, wurde noch die Ueberführung der Krystalle in den Collidindicarbonsäurediaethylester durch Oxydation mit Salpetrigsäuregas ausgeführt und so in der That ein zwischen 307° und 310° destillirendes Oel gewonnen, welches bei der Analyse zur Formel $C_{14}H_{19}NO_4$ sehr gut stimmende Werthe gab:

I. 0,2570 gr Subst. 0,5980 gr CO_2 und 0,1680 gr H_2O
II. 0,2610 „ „ 11,7 ccm N_2 bei 21° und 748 mm Druck

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C_{14}	63,40	63,46	—
H_{19}	7,17	7,26	—
N	5,28	—	5,01
O_4	24,15	—	—
	100,00.		

Der „Paramidoacetessigester“ condensirt sich demnach unter der Einwirkung von etwas Schwefelsäure mit Paraldehyd zu Dihydrocollidindicarbonsäurediaethylester, entsprechend der Gleichung

$$2\ C_6H_{11}NO_2 + (C_2H_4O) = NH_3 + H_2O + C_{14}H_{21}NO_4.$$

Einwirkung von Jodaethyl auf den „Paramidoacetessigester“.

30 gr des Amidkörpers wurden mit 40 gr Jodaethyl 10 Stunden lang in verschlossenem Gefässe im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich im Innern kein Druck. Die Flüssigkeit hatte Krystalle abgeschieden, welche an sich farblos waren, aber an der Luft bald braun wurden unter Abscheidung von freiem Jod; bei Zusatz von Kalilauge trat starker Ammoniakgeruch auf. Als ihre wässerige Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher in Aether und Weingeist ganz unlöslich war. Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterliessen 0,1900 gr desselben 0,0830 gr Platin oder 43,68%. Damit war bewiesen, dass derselbe nur aus Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$ bestand, welches 43,86% Metall verlangt. Eine Aethylaminbase ist demnach bei der Reaction nicht entstanden. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Aether noch etwas Jodammonium ab. Nach der Filtration wurde sie fractionirt destillirt. Nachdem unterhalb 100° Aether und ein wenig unverändertes Jodaethyl übergegangen waren, stieg das Thermometer schnell über 180° und nun destillirte bis 200° etwa ein Drittel des ursprünglichen Reactionsproductes, dann stieg der Quecksilberfaden rapid auf 270°, langsam bis 310°, während ein pyridinartig riechendes Oel überging. Es blieb eine kleine Menge nichtflüchtiger Schmiere zurück.

Die Fraction 180° — 200° destillirte bei wiederholter Rectification fast vollkommen zwischen 190° — 195°. Das hier angesammelte farblose Oel roch durchaus wie Aethylacetessigester, enthielt weder Jod noch Stickstoff und gab mit Eisenchlorid Blaufärbung. Die Analyse zeigte in der

That, dass Aethylacetessigester vorlag, denn es gaben: 0,2130 gr Substanz 0,4720 gr CO_2 und 0,1710 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_8	60,76	60,43
H_{14}	8,86	8,92
O_3	30,38	—
	100,00	

Das hochsiedende, pyridinartig riechende Oel konnte, obgleich es hauptsächlich um 290° herum destillirte, auf diesem Wege in Folge steter theilweiser Zersetzung nicht analysenrein erhalten werden. Es enthielt Stickstoff, gab aber beim Kochen mit Aetzkali kein Ammoniak, löste sich in wässeriger Salzsäure und gab dann mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich war, aus letzterem aber durch Aether als ein bald erstarrendes Oel niedergeschlagen wurde. Als die Lösung in absolutem Alkohol bis zu starker Trübung mit Aether versetzt wurde, schieden sich gelbrothe Krystallchen ab, welche im Vacuum getrocknet und in Schiffchen mit vorgelegter Silberspirale verbrannt wurden.

0,0900 Substanz gaben 0,0970 gr CO_2 und 0,0330 H_2O
0,2600 „ „ 0,0750 „ Platin.

Lässt sich aus diesen Zahlen (wegen Mangels an Material konnte ich die Analyse nicht wiederholen) auch keine definitive Formel ableiten, so ist es doch nach dem ganzen Verhalten des hochsiedenden Oeles und des Platinchloriddoppelsalzes nicht fraglich, dass hier ein sauerstoffhaltiger Pyridinkörper vorliegt. Am ehesten lassen sich die aus vorstehenden Analysenergebnissen berechneten Procentzahlen (C = 29,39, H = 4,07 und Pt = 28,84) mit der Formel des Platindoppelsalzes eines Aethyloxylutidins $(C_9H_{13}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ vereinigen, welches 30,36% C, 3,93% H und 27,34% Pt verlangt) und welches sich, angesichts der Bildung von Hydroxylutidincarbonsäureester, aus den Amid-

körper allein, auch wohl von letzterem bei der Jodaethyleinwirkung ableiten lässt. Die Entstehung eines derartigen Condensationsproductes würde dann auch die Quelle zur Bildung von Wasser abgeben können, ohne welches die theilweise Umsetzung der Ingredienzien in Jodammonium und Aethylacetessigester nicht denkbar ist:

$$C_6H_{11}NO_2 + C_2H_5J + H_2O = NH_4J + C_6H_9(C_2H_5)O_3.$$

Einwirkung von Brom auf „Acetparamidoacetessigester".

Der „Paramidoacetessigester" wird durch Brom heftig angegriffen und unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Ich wählte deshalb, um die Bromwirkung zu studiren, das oben beschriebene Product der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, welches sich durch eine gewisse Beständigkeit auszeichnet.

Wird eine Lösung des Acetoamides in Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt, so verschwindet die Farbe des letzteren auch bei Zusatz von Eis und Kochsalz sofort, ohne dass Bromwasserstoff austritt. Erst wenn mehr als zwei Bromatome zu einem Molecule des Amides gefügt werden, erhält sich die Gelbfärbung eine Zeit lang.

Ich suchte nun das augenscheinliche Bromadditionsproduct zu isoliren. 4,8 gr Acetoverbindung, in 100 gr Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden allmälig mit 4,0 gr Brom in 100 gr CS_2, beide vorher und während der Einwirkung auf -18^0 abgekühlt, versetzt. Als die homogene Flüssigkeit aus der Kältemischung herausgenommen wurde und allmälig die Temperatur der Luft annahm, fing sie an, Bromwasserstoff zu entwickeln und trübte sich bald unter Abscheidung eines schmierigen Oeles. Von letzterem wurde die Flüssigkeit möglichst schnell abgegossen und in der Kälte in einem mit Paraffinstücken gefüllten Exsiccator verdunstet. Es hinterblieben dabei farblose, in eine ölige Flüssigkeit ein-

gebettete Krystalle vom Schmelzpunkt 138°—140°. Dieselben wurden rasch zwischen Fliesspapier möglichst vollkommen abgepresst und zu einer Brombestimmung verwendet. Da sie von Wasser, wahrscheinlich unter sofortiger Zersetzung, gelöst werden, so wurde die Zersetzung mit Natriumamalgam in starkem Ueberschusse vorgenommen, die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt.

Aus 0,1755 gr Substanz wurden 0,1900 gr AgBr entsprechend 46,07% Brom erhalten. Obgleich diese gefundene Menge nicht ganz die einem Bromadditionsproducte $C_8H_{13}Br_2NO_3$ entsprechende (48,34%) erreicht, so kommt sie derselben doch so nahe und übersteigt den Halogengehalt eines Bromsubstitutionsproductes $C_8H_{12}BrNO_3$ (32,00%) so beträchtlich, dass die ausgeführte Bestimmung doch entschieden für das Vorhandensein des Additionsproductes spricht, umsomehr wenn man die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit des Körpers mit in Anschlag bringt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur gibt derselbe namentlich bei Zutritt von Feuchtigkeit, Bromwasserstoff ab und wird daher schwer in reinerem Zustande zu erhalten und zur Analyse zu bringen sein.

Setzt man Brom zur ätherischen Lösung des Amides selbst, so scheidet sich Bromammonium ab und der Aether enthält ein Oel von stechendem Geruche, welches wahrscheinlich gebromter Acetessigester ist.

Ich will zum Schlusse noch kurz erwähnen, dass auch Acetessigsäure-Isamylester[1] durch Ammoniak in ein dem „Paramidoacetessigester“ ganz analoges Product unter Wasserabscheidung verwandelt wird. Dasselbe siedet im Vacuum zwischen 190° — 195° und erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Ich gewann bei einem klei-

---

[1]) *M. Conrad* Annalen 186, 228.

nen Versuche nur so viel, dass ich ausser der Analyse nur einige Reactionen machen konnte, auf vollkommene Reinigung aber verzichten musste.

I. 0,3150 gr Subst. gaben 0,7220 gr CO_2 u. 0,2900 gr H_2O.
II. 0,1470 „ „ „ 0,3380 „ „ „ 0,1355 „ „
III. 0,2030 „ „ „ 15,3 ccm N_2 bei 21° u. 751 mm Druck

Für den nach der Gleichung

$$C_9H_{16}O_3 + NH_3 = H_2O + C_9H_{17}NO_2$$

entstandenen Körper „Paramidoessigsäure-Isamylester“

	berechnet sich		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_9	108	63,15	62,52	62,71	—
H_{17}	17	9,94	10,23	10,24	—
N	14	8,18	—	—	8,48
O_2	32	18,73	—	—	—
		100,00			

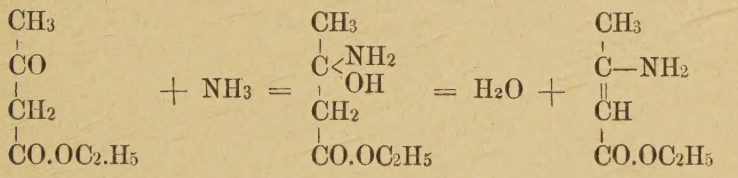
Schlussworte.

Durch die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen ist zwar eine Reihe von interessanten Umsetzungen des „Paramidoacetessigesters“ aufgefunden worden, entscheidende Gründe für die eine oder andere Ansicht über seine Constitution aber konnten nicht beigebracht werden.

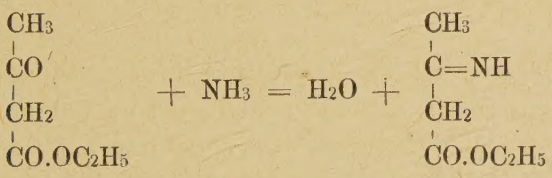
Sieht man von der sehr unwahrscheinlichen Formel *Duisberg's* ab, welche sich auf die so zahlreichen Thatsachen durchaus widersprechende Formel desselben für den Acetessigester gründet,

Acetessigester	Paramidoacetessigester		
CH_2	CH_2		$CHNH_2$
‖	‖		‖
$C—OH$	CNH_2	oder	CH
|	|		|
CH_2	CH_2		CH_2
|	|		|
$CO.OC_2H_5$	$CO.OC_2H_5$		$CO.OC_2H_5$

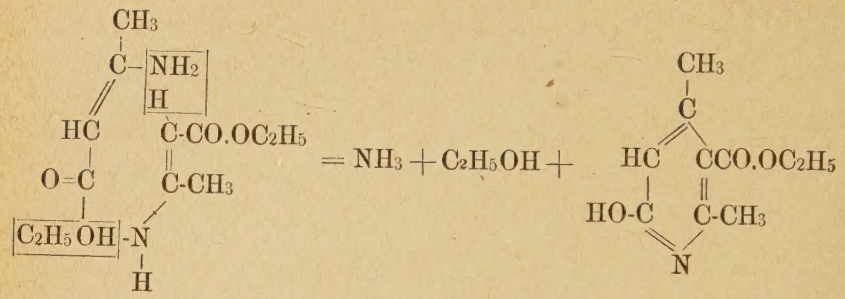
sondern bleibt bei der zuerst von *Frankland* vertretenen und durch die zahlreichen Arbeiten von *Wislicenus* und seinen Schülern und Anderen viel besser begründeten Anschauung über die Constitution des Acetessigesters stehen, so ergeben sich für den „Paramidoacetessigester" zwei Bildungsgleichungen. Es ist nämlich, wie schon Eingangs erwähnt, entweder β-Amido-α-Crotonsäureester



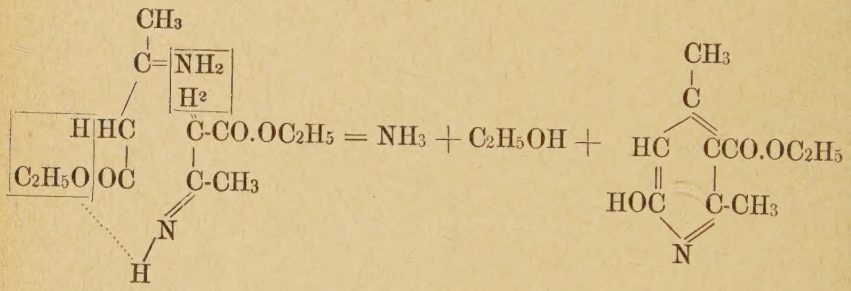
und hat die analogen Vorgänge für seine Bildung in dem Uebergange der β-Oxybuttersäure und α-Alkyl-β-Oxybuttersäuren in die α-Crotonsäure oder α-Alkyl-α-Crotonsäuren, oder es ist β-Imidobuttersäureester und durch directen Eintritt von NH für O entstanden,



Beide Formeln sind an sich gleich gut geeignet, um die leichte Ueberführbarkeit in Acetessigester und seine gewöhnlichen Derivate bei der Einwirkung von wässerigen Alkalien, Säuren und Metallsalzen, sowie von nascirendem Wasserstoff und Salpetrigsäureanhydrid auszudrücken, beide lassen die Entstehung eines Acetoderivates durch Essigsäureanhydrid, sowie die Condensation zu Pyridinabkömmlingen gleich verständlich erscheinen. So z. B. kann die Bildung des Hydroxylutidincarbonsäureesters gleich gut durch das Symbol

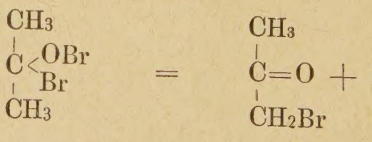


wie durch



erklären.

Dagegen scheint der Nachweis, dass der „Paramido-acetessigester“ in der Kälte 2 Bromatome addirt, zunächst für die β-Amido-Crotonsäureesterformel zu stimmen. Es ist das aber eben auch nur ein Scheingrund, da sich der Acetessigester gegen Brom ganz ebenso verhält und auch das Aceton bekanntlich in der Kälte das sehr unbeständige Acetondibromür[1]) $C_3H_6OBr_2$ liefert, welches bei geringer Temperaturerhöhung schon in Bromwasserstoff und Bromaceton zerfällt:



[1]) *Linnemann*, Annalen 125, 307.

Das kaum beständigere Bromadditionsproduct des Paramidoacetessigesters könnte daher sehr wohl

$$\text{anstatt}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown Br \end{array} \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OC_2H_5. \end{array} \qquad \text{vielmehr}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr{-}NHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_3 \end{array} \qquad \text{sein.}$$

Die Frage nach der Constitution des „Paramidoacetessigesters“ wird überhaupt auf dem Wege der Untersuchung seiner Umsetzungsproducte kaum zu entscheiden sein.